## Synergistische insektizide Mischungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Wirkstoffkombinationen, die als Wirkstoffe jeweils zwei Verbindungen aus der Reihe der Chlornicotinylinsektizide enthalten und sehr gute insektizide Eigenschaften besitzen.

Es ist bereits bekannt, dass Chlornicotinylinsektizide zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten eingesetzt werden können. Zu den Chlornicotinylinsektiziden gehören folgende Verbindungen:

Imidacloprid der Formel (I)

$$CI \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow H$$

$$N \longrightarrow NO_{2}$$

$$(I)$$

10 (vgl. EP 0 192 060)

Clothianidin der Formel (II)

$$CI \longrightarrow CH_2 \longrightarrow N \longrightarrow CH_3$$
 (II)

(EP 0 376 279)

Dinotefuran der Formel (III)

(EP 0 649 845)

15

Thiamethoxam der Formel (IV)

$$CI \longrightarrow S \longrightarrow CH_2 \longrightarrow N \longrightarrow CH_3$$
 $N \longrightarrow NO_2$ 
 $NO_2$ 
 $NO_2$ 
 $NO_2$ 

(EP 0 580 553)

Thiacloprid der Formel (V)

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow S$$
 $CN$ 
 $(V)$ 

(EP 0 235 725)

5

Acetamiprid der Formel (VI)

$$CI \longrightarrow CH_{2} \xrightarrow{CH_{3}} CH_{3}$$

$$CI \longrightarrow CH_{2} \xrightarrow{CH_{2} \cap CH_{3}} CH_{3}$$

$$CN$$

$$(VI)$$

(WO 91/04965)

10 Nitenpyram der Formel (VII)

$$CI \longrightarrow CH_{2} \xrightarrow{C_{2}H_{5}} \xrightarrow{H} CH_{3}$$

$$CH \longrightarrow NO_{2}$$

$$(VII)$$

(EP-0-302-389)

Die Wirksamkeit-dieser Verbindungen ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen oder gegen einzelne Schädlinge in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Es wurde nun gefunden, dass Mischungen enthaltend jeweils mindestens zwei und insbesondere genau-zwei-Verbindungen-aus-der Reihe der Chlornicotinylinsektizide, insbesondere der Formeln (I)-bis-(VII), synergistisch-wirksam sind und sich-zur-Bekämpfung tierischer Schädlinge eignen.

Aufgrund dieses Synergismus können deutlich geringere Wirkstoffmengen verwendet werden, d.h. die Wirkung der Mischung ist größer als die Wirkung der Einzelkomponenten.

Das Verhältnis der beiden eingesetzten Wirkstoffe zueinander, sowie die anzuwendende Gesamtmenge der Mischung ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten bzw. Akarinen abhängig und kann in einem weiten Bereich variiert werden. Die optimalen Verhältnisse und Gesamteinsatzmengen können bei jeder Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden.

Folgende erfindungsgemäße Mischungen seien im Einzelnen genannt:

#### <u>Tabelle</u>

5

Mischung	ErsterWirkstoff	ZweiterWirkstoff	bevorzugtes	ganz bevorzugtes
Nr.			Mischungsverhältnis	Mischungsverhältnis
1	Imidacloprid	Clothianidin	100:1-1:100	10:1-1:10
2	Imidacloprid	Dinotefuran	11	**
3	Imidacloprid	Thiamethoxam	- "	11
4	Imidacloprid	Thiacloprid	tt	11
5	Imidacloprid	Acetamiprid	11	11
6	Imidacloprid	Nitenpyram	11	11
7	Clothianidin	Dinotefuran	11	11
8	Clothianidin	Thiamethoxam	11	11
9	Clothianidin	Thiacloprid	11	11
10	Clothianidin	Acetamiprid	10	11
11	Clothianidin	Nitenpyram	11	17
12	Dinotefuran	Thiamethoxam	11	ij
13	Dinotefuran	Thiacloprid	11	11
14	Dinotefuran	Acetamiprid	n	11
15	Dinotefuran	Nitenpyram	"	11
16	Thiamethoxam	Thiacloprid	H	1)
17	Thiamethoxam	Acetamiprid	"	n
18	Thiamethoxam	Nitenpyram	11	tt
19	Thiacloprid	Acetamiprid	11	11
20	Thiacloprid	Nitenpyram	1)	11
21	Acetamiprid	Nitenpyram	11	11

Die Wirkstoffkombinationen eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp.

10 Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

15 Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., 20 Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella occidentalis.

Aus-der-Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis-gossypii, Brevicoryne-brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macro-

10

15

20

25

siphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hyppoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp.,

Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp.,

Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp.

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Sproß, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

· 10

15

20 Hervorgehoben sei hierbei die besonders vorteilhafte Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel hinsichtlich der Anwendung in Getreidepflanzen, wie z.B. Weizen, Hafer, Gerste, Dinkel, Triticale und Roggen, aber auch in Mais, Hirse, Reis, Zuckerrohr, Soja, Sonnenblumen, Kartoffeln, Baumwolle, Raps, Canola, Tabak, Zuckerrüben Futterrüben, Spargel, Hopfen sowie Obstpflanzen (umfassend Kernobst wie z.B. Äpfel und Birnen, Steinobst wie z.B. Pfirsiche, Nektarinen, 25 Kirschen, Pflaumen und Aprikosen, Zitrusfrüchte wie z.B. Orangen, Grapefruits, Limetten, Zitronen, Kumquats, Mandarinen und Satsumas, Nüsse wie z.B. Pistazien, Mandeln, Walnüsse und Pecannüsse, tropische Früchte wie z.B. Mango, Papaya, Ananas, Datteln und Bananen, und Weintrauben) und Gemüse (umfassend Blattgemüse, wie z.B. Endivien, Feldsalat, Knollenfenchel, Kopf- und Pflücksalate, Mangold, Spinat und Zichoriensalat, Kohlgemüse wie z.B. Blumenkohl, 30 Brokkoli, Chinakohl, Grünkohl (Winter- oder Krauskohl), Kohlrabi, Rosenkohl, Rotkohl, Weißkohl und Wirsing, Fruchtgemüse wie z.B. Auberginen, Gurken, Paprika, Speisekürbisse, Tomaten, Zucchini und Zuckermais, Wurzelgemüse wie z.B. Knollensellerie, Mairüben, Möhren, Gelbe Rüben, Radieschen, Rettich, Rote Rüben, Schwarzwurzeln und Stangensellerie.

10

15

20

25

30

Hülsenfrüchte wie z.B. Erbsen und Bohnen sowie Zwiebelgemüse wie z.B. Lauch und Speisezwiebeln).

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffkombinationen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Mischungen zur Behandlung von Saatgut. So entsteht ein großer Teil des durch Schädlinge verursachten Schadens an Kulturpflanzen bereits durch den Befall des Saatguts während der Lagerung und nach dem Einbringen des Saatguts in den Boden sowie während und unmittelbar nach der Keimung der Pflanzen. Diese Phase ist besonders kritisch, da die Wurzeln und Sprosse der wachsenden Pflanze besonders empfindlich sind und bereits ein geringer Schaden zum Absterben der ganzen Pflanze führen kann. Es besteht daher ein insbesondere großes Interesse daran, das Saatgut und die keimende Pflanze durch den Einsatz geeigneter Mittel zu schützen.

Die Bekämpfung von Schädlingen durch die Behandlung des Saatguts von Pflanzen ist seit langem bekannt und ist Gegenstand ständiger Verbesserungen. Dennoch ergeben sich bei der Behandlung von Saatgut eine Reihe von Problemen, die nicht immer zufrieden stellen gelöst werden können. So ist es erstrebenswert, Verfahren zum Schutz des Saatguts und der keimenden Pflanze zu entwickeln, die das zusätzliche Ausbringen von Pflanzenschutzmitteln nach der Saat oder nach dem Auflaufen der Pflanzen überflüssig machen. Es ist weiterhin erstrebenswert, die Menge des eingesetzten Wirkstoffs dahingehend zu optimieren, dass das Saatgut und die keimende Pflanze vor dem Befall durch Schädlinge bestmöglich geschützt wird, ohne jedoch die Pflanze selbst durch den eingesetzten Wirkstoff zu schädigen. Insbesondere sollten Verfahren zur Behandlung von Saatgut auch die intrinsischen insektiziden Eigenschaften transgener Pflanzen einbeziehen, um einen optimalen Schutz des Saatguts und der keimenden Pflanze bei einem minimalen Aufwand an Pflanzenschutzmitteln zu erreichen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich daher insbesondere auch auf ein Verfahren zum Schutz von Saatgut und keimenden Pflanzen vor dem Befall von Schädlingen, indem das Saatgut mit einem erfindungsgemäßen Mittel behandelt wird. Die Erfindung bezieht sich ebenfalls auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel zur Behandlung von Saatgut zum Schutz des Saatguts und der keimenden Pflanze vor Schädlingen. Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf Saatgut, welches zum Schutz vor Schädlingen mit einem erfindungsgemäßen Mittel behandelt wurde.

WO 2005/036966 PCT/EP2004/010912

5

20

25

30

35

Einer der Vorteile der vorliegenden Erfindung ist es, dass aufgrund der besonderen systemischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel die Behandlung des Saatguts mit diesen Mitteln nicht nur das Saatgut selbst, sondern auch die daraus hervorgehenden Pflanzen nach dem Auflaufen vor Schädlingen schützt. Auf diese Weise kann die unmittelbare Behandlung der Kultur zum Zeitpunkt der Aussaat oder kurz danach entfallen.

Ein weiterer Vorteil besteht in der synergistischen Erhöhung der insektiziden Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Mittel gegenüber dem jeweiligen Einzelwirkstoff, die über die Summe der Wirksamkeit der beiden einzeln angewendeten Wirkstoffe hinausgeht. Damit wird eine Optimierung der Menge des eingesetzten Wirkstoffs ermöglicht.

Ebenso ist es als vorteilhaft anzusehen, dass die erfindungsgemäßen Mischungen insbesondere auch bei transgenem Saatgut eingesetzt werden können, wobei die aus diesem Saatgut hervorgehenden Pflanzen zur Expression eines gegen Schädlinge gerichteten Proteins befähigt sind. Durch die Behandlung solchen Saatguts mit den erfindungsgemäßen Mitteln können bestimmte Schädlinge bereits durch die Expression des z.B. insektiziden Proteins kontrolliert werden, und es zusätzlich überraschenderweise zu einer synergistischen Wirkungsergänzung mit den erfindungsgemäßen Mitteln kommt, was die Effektivität des Schutzes vor Schädlingsbefall noch einmal verbessert.

Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich zum Schutz von Saatgut jeglicher Pflanzensorte wie bereits vorstehend genannt, die in der Landwirtschaft, im Gewächshaus, in Forsten, im Gartenbau oder im Weinanbau eingesetzt wird. Insbesondere handelt es sich dabei um Saatgut von Mais, Erdnuss, Canola, Raps, Mohn, Olive, Kokosnuss, Kakao, Soja, Baumwolle, Rübe (z.B. Zuckerrübe und Futterrübe), Reis, Hirse, Weizen, Gerste, Hafer, Roggen, Sonnenblume, Zuckerrohr oder Tabak. Die erfindungsgemäßen Mittel eigenen sich ebenfalls zur Behandlung des Saatguts von Obstpflanzen und Gemüse wie vorstehend bereits genannt. Besondere Bedeutung kommt der Behandlung des Saatguts von Mais, Soja, Baumwolle, Weizen und Canola oder Raps zu. So eignet sich z.B. die erfindungsgemäße Mischung umfassend die Wirkstoffe Methiocarb und Imidacloprid insbesondere zur Behandlung des Saatguts von Mais.

Wie vorstehend bereits erwähnt, kommt auch der Behandlung von transgenem Saatgut mit einem erfindungsgemäßen Mittel eine besondere Bedeutung zu. Dabei handelt es sich um das Saatgut von Pflanzen, die in der Regel zumindest ein heterologes Gen enthalten, das die Expression eines Polypeptids mit insbesondere insektiziden Eigenschaften steuert. Die heterologen Gene in transgenem Saatgut können dabei aus Mikroorganismen wie Bacillus, Rhizobium, Pseudomonas, Serratia, Trichoderma, Clavibacter, Glomus oder Gliocladium stammen. Die vorliegende Erfindung-eignet-sich-besonders für die Behandlung von transgenem Saatgut, das zumindest ein heterologes Gen enthält, das aus Bacillus sp. stammt und dessen Genprodukt Wirksamkeit gegen

10

15

25

30

Maiszünsler und/oder Maiswurzel-Bohrer zeigt. Besonders bevorzugt handelt es sich dabei um ein heterologes Gen, das aus *Bacillus thuringiensis* stammt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird das erfindungsgemäßes Mittel alleine oder in einer geeigneten Formulierung auf das Saatgut aufgebracht. Vorzugsweise wird das Saatgut in einem Zustand behandelt, in dem so stabil ist, dass keine Schäden bei der Behandlung auftreten. Im Allgemeinen kann die Behandlung des Saatguts zu jedem Zeitpunkt zwischen der Ernte und der Aussaat erfolgen. Üblicherweise wird Saatgut verwendet, das von der Pflanze getrennt und von Kolben, Schalen, Stängeln, Hülle, Wolle oder Fruchtfleisch befreit wurde.

Im Allgemeinen muss bei der Behandlung des Saatguts darauf geachtet werden, dass die Menge des auf das Saatgut aufgebrachten erfindungsgemäßen Mittels und/oder weiterer Zusatzstoffe so gewählt wird, dass die Keimung des Saatguts nicht beeinträchtigt bzw. die daraus hervorgehende Pflanze nicht geschädigt wird. Dies ist vor allem bei Wirkstoffen zu beachten, die in bestimmten Aufwandmengen phytotoxische Effekte zeigen können.

Die erfindungsgemäßen Mittel können unmittelbar aufgebracht werden, also ohne weitere Komponenten zu enthalten und ohne verdünnt worden zu sein. In der Regel ist es vorzuziehen, die Mittel in Form einer geeigneten Formulierung auf das Saatgut aufzubringen. Geeignete Formulierungen und Verfahren für die Saatgutbehandlung sind dem Fachmann bekannt und werden z.B. in den folgenden Dokumenten beschrieben: US 4,272,417 A, US 4,245,432 A, US 4,808,430 A, US 5,876,739 A, US 2003/0176428 A1, WO 2002/080675 A1, WO 2002/028186 A2.

20 Die Wirkstoffkombinationen k\u00f6nnen in die \u00fcblichen Formulierungen \u00fcberf\u00fchrt werden, wie L\u00f6-sungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, St\u00e4ubemittel, Pasten, l\u00f6sliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-impr\u00e4gnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester,

Ketone wie Aceton, Methyleton, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

30

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide,

Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie
hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims,
Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen
sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B.
nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, PolyoxyethylenFettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate
sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und
Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen enthalten bevorzugt neben den beiden Chlornicotinylinsektiziden der Formeln (I) bis(VII) keine weiteren Wirkstoffe.

Der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können gegebenenfalls in handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung\_mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen.

Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

### Fungizide:

5 Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,

Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

15 Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol-cis, Furmecyclox,

#### 20 Guazatin.

10

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,

Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,

Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,

Quinconazol, Quintozen (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen,
 Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolylfluanid, Triadimefon,
 Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin,
 Triticonazol,

Uniconazol,

Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

15 Dagger G,

OK-8705,

OK-8801,

 $\alpha$ -(1,1-Dimethylethyl)- $\beta$ -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol.

α-(2,4-Dichlorphenyl)-β-fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

20 α-(2,4-Dichlorphenyl)-β-methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

 $\alpha$ -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- $\beta$ -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol.

(5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,

(E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,

{2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester

WO 2005/036966 PCT/EP2004/010912

1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,

- 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
- 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
- 1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
- 5 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
  - 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
  - 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
  - 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
  - 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
- 10 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,
  - 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
  - 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
  - 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
  - 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
- 15 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
  - 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-ß-D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
  - 2-Aminobutan,
  - 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
- 20 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
  - 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
  - 2-Phenylphenol(OPP),
  - 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,

- 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
- 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo)-1H-inden-2-carbonitril,
- 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
- 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid.
- 5 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
  - 8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,
  - 8-Hydroxychinolinsulfat,
  - 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
  - bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
- cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
  - cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-hydrochlorid,
  - Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
  - Kaliumhydrogencarbonat,
  - Methantetrathiol-Natriumsalz,
- 15 Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
  - Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat.
  - Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
  - N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid.
  - N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
- 20 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
  - N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid.
  - N-(4-Gyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,

N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,

N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,

N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,

N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,

5 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,

N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,

O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,

S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,

spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on.

#### Bakterizide:

20

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

#### 15 Insektizide / Akarizide / Nematizide

- 1. Acetylcholinesterase (AChE) Inhibitoren
- 1.1 Carbamate, zum Beispiel

Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allyxycarb, Aminocarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Bufencarb, Butacarb, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Dimetilan, Ethiofencarb, Fenobucarb, Fenothiocarb, Formetanate, Furathiocarb, Isoprocarb, Metam-sodium, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Trimethacarb, XMC, Xylylcarb

Triazamate

10

15

20

25

30

### 1.2 Organophosphate, zum Beispiel

Acephate, Azamethiphos, Azinphos (-methyl, -ethyl), Bromophos-ethyl, Bromfenvinfos (-methyl), Butathiofos, Cadusafos, Carbophenothion, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos. Chlormephos, Chlorpyrifos (-methyl/-ethyl), Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Chlorfenvinphos, Demeton-S-methyl, Demeton-S-Dichlorvos/DDVP, Diazinon, Dichlofenthion, Dialifos, methylsulphon, Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dioxabenzofos, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Etrimfos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion, Fensulfothion, Fenthion, Flupyrazofos, Fonofos, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Heptenophos, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isopropyl O-salicylate, Isoxathion, Malathion, Mecarbam, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Phosalone, Phosmet. Phorate, Parathion (-methyl/-ethyl), Phenthoate, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Pirimiphos (-methyl/-ethyl), Profenofos, Propaphos, Propetamphos, Prothiofos, Prothoate, Pyraclofos, Pyridaphenthion, Pyridathion, Quinalphos, Sebufos, Sulfotep, Sulprofos, Tebupirimfos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Triclorfon, Vamidothion

## 2. Natrium-Kanal-Modulatoren / Spannungsabhängige Natrium-Kanal-Blocker

### 2.1 Pyrethroide, zum Beispiel

Acrinathrin, Allethrin (d-cis-trans, d-trans), Beta-Cyfluthrin, Bifenthrin, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Chlovaporthrin, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin (alpha-, beta-, theta-, zeta-), Cyphenothrin, Deltamethrin, Empenthrin (1R-isomer), Esfenvalerate, Etofenprox, Fenfluthrin, Fenpropathrin, Fenpyrithrin, Fenvalerate, Flubrocythrinate, Flucythrinate, Flufenprox, Flumethrin, Fluvalinate, Fubfenprox, Gamma-Cyhalothrin, Imiprothrin, Kadethrin, Lambda-Cyhalothrin, Metofluthrin, Permethrin (cis-, trans-), Phenothrin (1R-trans isomer), Prallethrin, Profluthrin, Protrifenbute, Pyresmethrin, Resmethrin, RU 15525, Sīlafluofen, Tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Terallethrin, Tetramethrin (-1R- isomer), Tralomethrin, Transfluthrin, ZXI 8901, Pyrethrins (pyrethrum)

DDT

## 2.2 Oxadiazine, zum Beispiel Indoxacarb

PCT/EP2004/010912 WO 2005/036966 17

- 3. Acetylcholin-Rezeptor-Agonisten/-Antagonisten
- 3.1 Chloronicotinyle, zum Beispiel

Acetamiprid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Nitenpyram, Nithiazine, Thiacloprid, Thiamethoxam

- 5 3.2 Nicotine, Bensultap, Cartap
  - 4. Acetylcholin-Rezeptor-Modulatoren
  - 4.1 Spinosyne, zum Beispiel Spinosad
  - 5, GABA-gesteuerte Chlorid-Kanal-Antagonisten
  - 5.1 Cyclodiene Organochlorine, zum Beispiel

10 Camphechlor, Chlordane, Endosulfan, Gamma-HCH, HCH, Heptachlor, Lindane, Methoxychlor

5.2 Fiprole, zum Beispiel

Acetoprole, Ethiprole, Fipronil, Vaniliprole

- 6. Chlorid-Kanal-Aktivatoren
- 15 6.1 Mectine, zum Beispiel

Avermectin, Emamectin, Emamectin-benzoate, Ivermectin, Milbemycin

7. Juvenilhormon-Mimetika, zum Beispiel

Diofenolan, Epofenonane, Fenoxycarb, Hydroprene, Kinoprene, Methoprene, Pyriproxifen, Triprene

- 20 8. Ecdysonagonisten/disruptoren
  - 8.1 Diacylhydrazine, zum Beispiel

Chromafenozide, Halofenozide, Methoxyfenozide, Tebufenozide

- 9. Inhibitoren der Chitinbiosynthese
- 9.1 Benzoylharnstoffe, zum Beispiel

25 Bistrifluron, Chlofluazuron, Diflubenzuron, Fluazuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron, Penfluron, Teflubenzuron, Triflumuron

- 9.2 Buprofezin
- 9.3 Cyromazine
- 10. Inhibitoren der oxidativen Phosphorylierung, ATP-Disruptoren
- 10.1 Diafenthiuron
- 5 10.2 Organotine, zum Beispiel Azocyclotin, Cyhexatin, Fenbutatin-oxide
  - 11. Entkoppler der oxidativen Phoshorylierung durch Unterbrechung des H-Protongradienten
  - 11.1 Pyrrole, zum Beispiel Chlorfenapyr
  - 11.2 Dinitrophenole, zum Beispiel Binapacyrl, Dinobuton, Dinocap, DNOC
  - 12. Seite-I-Elektronentransportinhibitoren
- 10 12.1 METI's, zum Beispiel Fenazaquin, Fenpyroximate, Pyrimidifen, Pyridaben, Tebufenpyrad, Tolfenpyrad
  - 12.2 Hydramethylnon
  - 12.3 Dicofol
  - 13. Seite-II-Elektronentransportinhibitoren
- 15 Rotenone
  - 14. Seite-III-Elektronentransportinhibitoren

Acequinocyl, Fluacrypyrim

15. Mikrobielle Disruptoren der Insektendarmmembran

Bacillus thuringiensis-Stämme

20 16. Inhibitoren der Fettsynthese

Tetronsäuren, zum Beispiel Spirodiclofen, Spiromesifen

Tetramsäuren, zum Beispiel

3-(2,5-Dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl carbonate (alias: Carbonic acid, 3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl ester, CAS-Reg.-No.: 382608-10-8) and Carbonic acid, cis-3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl ester (CAS-Reg.-No.: 203313-25-1)

- 17, Carboxamide, zum Beispiel Flonicamid
- 18. Oktopaminerge Agonisten, zum Beispiel Amitraz
- 19. Inhibitoren der Magnesium-stimulierten ATPase, zum Beispiel Propargite
- 20. BDCAs, zum Beispiel N2-[1,1-Dimethyl-2-(methylsulfonyl)ethyl]-3-iodo-N1-[2-methyl-4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluoromethyl)ethyl]phenyl]-1,2-benzenedicarboxamide (CAS-Reg.-No.: 272451-65-7)
  - 21. Nereistoxin-Analoge, zum Beispiel Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiosultap-sodium
- 22. Biologika, Hormone oder Pheromone, zum Beispiel
   Azadirachtin, Bacillus spec., Beauveria spec., Codlemone, Metarrhizium spec.,
   Paecilomyces spec., Thuringiensin, Verticillium spec.
  - 23. Wirkstoffe mit unbekannten oder nicht spezifischen Wirkmechanismen
  - 23.1 Begasungsmittel, zum Beispiel
    Aluminium phosphide, Methyl bromide, Sulfuryl fluoride
- 20 23.2 Selektive Fraßhemmer, zum Beispiel Cryolite, Flonicamid, Pymetrozine
  - 23.3 Milbenwachstumsinhibitoren, zum Beispiel Clofentezine, Etoxazole, Hexythiazox
- Amidoflumet, Benclothiaz, Benzoximate, Bifenazate, Bromopropylate, Buprofezin, Chinomethionat, Chlordimeform, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Clothiazoben, Cycloprene, Dicyclanil, Fenoxacrim, Fentrifanil, Flubenzimine, Flufenerim, Flutenzin, Gossyplure, Hydramethylnone, Japonilure, Metoxadiazone, Petroleum, Piperonyl butoxide, Potassium oleate, Pyridalyl, Sulfluramid, Tetradifon, Tetrasul, Triarathene, Verbutin,

ferner

(1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanyliden)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

- (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat
- 5 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin
  - 2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol
  - 2-(Acetlyoxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion
  - 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
  - 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
- 10 3-Methylphenyl-propylcarbamat
  - 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol
  - 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon
  - 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon
- 15 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon

Bacillus thuringiensis strain EG-2348

Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid

Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester

[3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid

20 —Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd

Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat

N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin

N-(4=Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid

N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid

N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid

20

30

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.
- Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffkombinationen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp.

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B.

Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp.

Aus der Ordnung Diptera-und-den-Unterordnungen-Nematocerina-sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp.,

Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca

spp., Lipoptena spp., Melophagus spp.

5

15

3**0** 

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp.

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp.

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp.

Aus der Unterklasse der Acari (Acarina) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp.

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die-Anwendung-der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonel u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-

on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Form-körpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

10 Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

15

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

20 Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

20

25

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise -oberhalb-45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige-und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder

mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α-Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das InsektizidFungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches durch ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

20

25

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das-als Bindemittel verwendete-Kunstharz-kann-in-Form-einer-Emulsion, Dispersion-oder Lösung, 30 eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente,

10

30

wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällem vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

15 Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

20 Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Zugleich können die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zum Schutz vor Bewuchs von 25 - Gegenständen,-insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe-Ledamorpha-(Entenmuscheln), wie-verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie-Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und

darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflußkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-n-butylzinnlaurat, Tri-n-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-n-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-n-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoyl-zinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

20 Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie

5

2-tert.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

#### 25 Fungizide wie

Benzo[b]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolylfluanid und Azole wie

Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie

20

Fe-Komplex-Bildner, Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

- 4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamo-ylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyldistannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmalein-imid.
- Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten den Wirkstoff in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

Die Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

15 Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder

25 -Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel

Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu

ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften
beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in

Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen
eingearbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. Buthus occitanus.

10

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Argas persicus, Argas reflexus, Bryobia ssp., Dermanyssus gallinae, Glyciphagus domesticus, Ornithodorus moubat, Rhipicephalus sanguineus, Trombicula alfreddugesi, Neutrombicula autumnalis, Dermatophagoides pteronissimus, Dermatophagoides forinae.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. Aviculariidae, Araneidae.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. Pseudoscorpiones chelifer, Pseudoscorpiones cheiridium, Opiliones phalangium.

15 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus spp.

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalies, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. Acheta domesticus.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

25 Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Kalotermes spp., Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. Lepinatus spp., Liposcelis spp.

Aus der Ordnung der Coleptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

5

20

25

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

10 Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis,
15 Phthirus pubis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide kann auch in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen erfolgen.

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Gellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, -Mottensäckchen- und Mottengelen als Granulate- oder Stäube, in Streuködern oder-Köderstationen.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoffkombination im allgemeinen zwischen 0,1 -- und 10-000-g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1 000 g/ha.

Die gute insektizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die einzelnen Wirkstoffe in der Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen die Kombinationen eine Wirkung, die über eine einfache Wirkungssummierung hinausgeht.

Die zu erwartende Wirkung füreine gegebene Kombination zweier Verbindungen kann wie folgt berechent werden (vgl. COLBY, S.R.; "Caculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations", Weeds 15, Seiten 20-22, 1967);

Wenn

X = Wirksamkeit ausgedrückt in %, Abtötung im Vergleich zur unbehandelten
 Kontrolle durch Verbindung A (Wirkstoff der Formel I) bei einer Konzentration von m ppm

und

Y = Wirksamkeit ausgedrückt in %, Abtötung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle durch Verbindung B (Wirkstoff der Formel I) bei einer Konzentration von n ppm

und

E = Wirksamkeit ausgedrückt in %, Abtötung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle, wenn man die Mischung A und B mit m und n ppm anwendet,

dann ist 
$$E = X + Y - \frac{X \times Y}{100}$$

20 Ist die tatsächliche Schädigung größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Wirkung überadditiv, das heißt, sie zeigt einen synergistischen Effekt.

WO 2005/036966 PCT/EP2004/010912 32

#### Beispiel A

#### Aphis gossypii-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

10

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Baumwollblätter (Gossypium hirsutum), die stark von der Baumwollblattlaus (Aphis gossypii) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

Tabelle A

# pflanzenschädigende Insekten

## Aphis gossypii-Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6 <sup>d</sup>
	Thiacloprid	0,8	25
10	Clothianidin	0,8	0
	Thiacloprid + Clothianidin (1:1)		
	erfindungsgemäß	0,8 + 0,8	gef.* ber.**
			98 25
15			

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

<sup>\*\*</sup>ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

### Beispiel B

#### Bemisia tabaci-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

10

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Baumwollpflanzen (Gossypium hirsutum), die von Eiern, Larven und Puparien der Weißen Fliege (Bemisia tabaci) befallen sind, werden mit der Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Weißen Fliegen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Weißen Fliegen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

Tabelle B

# pflanzenschädigende Insekten

# Bemisia tabaci-Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 12 <sup>d</sup>
	Thiacloprid	0,8	80
10	Clothianidin	0,8	35
	Thiacloprid + Clothianidin (1:1)		
	erfindungsgemäß		gef.* ber.**
15		0,8 + 0,8	92,5 87

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

<sup>\*\*</sup>ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

## **36**

#### Beispiel C

### Heliothis armigera-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Sojatriebe (Glycine max) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Heliothis armigera-Raupen besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

Tabelle C

# Heliothis armigera-Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6 <sup>d</sup>
	Thiacloprid	4	35
10	Clothianidin	4	45
	Thiacloprid + Clothianidin (1:1)		
	erfindungsgemäß		gef.* ber.**
15		4+4	90 64,25

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

<sup>\*\*</sup>ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

38

#### Beispiel D

#### Myzus persicae-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

10

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea), die stark von der Grünen Pfirsichblattlaus (Myzus persicae) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Tabelle D

# Myzus persicae-Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6 <sup>d</sup>
	Thiacloprid	0,8	20
10	Clothianidin	0,8	65
10	Thiacloprid + Clothianidin (1:1)		
	erfindungsgemäß	·	gef.* ber.**
		0,8 + 0,8	95 72

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

15

<sup>\*\*</sup>ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

WO 2005/036966 PCT/EP2004/010912

#### Beispiel E

#### Plutella xylostella-Test (normaler Stamm)

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

10

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (Plutella xylostella/sensibler Stamm) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Tabelle E

# Plutella xylostella-Test (normaler Stamm)

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötu in % n	ngsgrad ach 6 <sup>d</sup>
	Thiacloprid	20 .	15	
10	Clothianidin	20	60	<del></del>
	Thiacloprid + Clothianidin (1 : 1)			
	erfindungsgemäß		gef.*	<u>ber.</u> **
15		20 +20	100	66

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

<sup>\*\*</sup>ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

42

#### Beispiel F

#### Heliothis armigera-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Sojatriebe (Glycine max) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Heliothis armigera-Raupen besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Tabelle F
pflanzenschädigende Insekten

# Heliothis armigera-Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 <sup>d</sup>
	Imidacloprid	4	10
10	Thiacloprid	0,8	0
	Imidacloprid + Thiacloprid (5:1)		
	erfindungsgemäß		gef.* ber.**
	•	4 + 0,8	20 10
15			

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

<sup>\*\*</sup>ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

Beispiel G

**Myzus-Test** 

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

10

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea), die stark von der Grünen Pfirsichblattlaus (Myzus persicae) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Tabelle G

# Myzus-Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötung in % nach	_
	Imidacloprid	0,16	10	
10	Thiacloprid	0,16	10	_
	Imidacloprid + Thiacloprid (1:1)			
	erfindungsgemäß		gef.* be	<u>r.</u> **
15		0,16 + 0,16	30 19	<b>)</b>

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

<sup>\*\*</sup>ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

WO 2005/036966 PCT/EP2004/010912

#### Beispiel H

#### Plutella-Test (normaler Stamm)

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

10

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (Plutella xylostella/normaler Stamm) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Tabelle H

## Plutella-Test (normaler Stamm)

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 <sup>d</sup>
	Imidacloprid	20	15
10	Thiacloprid	4	0
	Imidacloprid + Thiacloprid (5:1)		
	erfindungsgemäß		gef.* <u>ber.</u> **
15		20 + 4	55 15

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

<sup>\*\*</sup>ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

#### Beispiel I

#### Spodoptera exigua-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

10

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (Spodoptera exigua) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Tabelle I

pflanzenschädigende Insekten

Spodoptera exigua-Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm		ungsgrad nach 7 <sup>d</sup>
	Imidacloprid	100	45	
10	Thiacloprid	100	0	
	Imidacloprid + Thiacloprid (1:1)			
	erfindungsgemäß		gef.*	<u>ber.</u> **
15		100 + 100	55	45

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

<sup>\*\*</sup>ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

**50** 

#### Beispiel J

#### Spodoptera frugiperda-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

10

2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (Spodoptera frugiperda) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Tabelle J

pflanzenschädigende Insekten

Spodoptera frugiperda-Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
	Imidacloprid	0,8	20
10	Thiacloprid	0,8	10
	Imidacloprid + Thiacloprid (1:1)		
	erfindungsgemäß		gef.* ber.**
15		0,8 + 0,8	40 28

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

<sup>\*\*</sup>ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

#### Beispiel K

#### Bemisia tabaci-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

10

2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Baumwollpflanzen (Gossypium hirsutum), die von Eiern, Larven und Puparien der Weißen Fliege (Bemisia tabaci) befallen sind, werden mit der Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Weißen Fliegen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Weißen Fliegen abgetötet wurden.

Tabelle K
pflanzenschädigende Insekten

# Bemisia tabaci-Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm		ungsgrad nach 10 <sup>d</sup>
	Imidacloprid	0,16	5	
10	Clothianidin	0,16	5	
	Imidacloprid + Clothianidin (1:1)			
	erfindungsgemäß		gef.*	<u>ber.</u> **
	•	0,16 + 0,16	35	9,75
15				<del></del>

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

<sup>\*\*</sup>ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

WO 2005/036966 PCT/EP2004/010912 54

#### Beispiel L

#### Heliothis armigera-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

10

2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Sojatriebe (Glycine max) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Heliothis armigera-Raupen besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Tabelle L

# pflanzenschädigende Insekten Heliothis armigera-Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm		ungsgrad nach 6 <sup>d</sup>
	Imidacloprid	4	10	
10	Clothianidin	4	0	
	Imidacloprid + Clothianidin (1 : 1)	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
	erfindungsgemäß		gef.*	<u>ber.</u> **
15		4+4	70	10

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

<sup>\*\*</sup>ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

WO 2005/036966 PCT/EP2004/010912 56

#### Beispiel M

#### Myzus persicae-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

10

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea), die stark von der Grünen Pfirsichblattlaus (Myzus persicae) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Tabelle M

# Myzus persicae-Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötu in % na	ngsgrad ach 6d
	Imidacloprid <sup>.</sup>	0,16	50	···
10	Clothianidin	0,16	0	
	Imidacloprid + Clothianidin (1:1)			
	erfindungsgemäß		gef.*	<u>ber.</u> **
		0,16 + 0,16	70	50
15			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

<sup>\*\*</sup>ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

WO 2005/036966 PCT/EP2004/010912 58

#### Beispiel N

#### Spodoptera exigua-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

10

2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (Spodoptera exigua) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Tabelle N

# pflanzenschädigende Insekten Spodoptera exigua-Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6 <sup>d</sup>
	Imidacloprid	20	10
10	Clothianin	20	10
	Imidacloprid + Clothianin (1 : 1)		
	erfindungsgemäß		gef.* ber.**
15		20 +20	70 19

<sup>\*</sup>gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

<sup>\*\*</sup>ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

#### **Patentansprüche**

- 1. Mittel zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, enthaltend eine synergistisch wirksame Mischung von zwei Verbindungen aus der Reihe der Chlornicotinylinsektizide.
- Mittel gemäß Anspruch 1, wobei die Chlornicotinylinsektizide aus der Reihe Imidacloprid,
   Clothianidin, Dinotefuran, Thiamethoxam, Thiacloprid, Acetamiprid und Nitenpyram ausgewählt sind.
  - 3. Mittel gemäß Anspruch 1, in welchem eine der folgenden Wirkstoffkombinationen 1 bis 21 vorliegt:

Mischung Nr.	Erster Wirkstoff	Zweiter Wirkstoff
1	Imidacloprid	Clothianidin
2	Imidacloprid	Dinotefuran
3*	Imidacloprid	Thiamethoxam
4	Imidacloprid	Thiacloprid
5	Imidacloprid	Acetamiprid
6	Imidacloprid	Nitenpyram
7	Clothianidin	Dinotefuran
. 8	Clothianidin	Thiamethoxam
9	Clothianidin	Thiacloprid
10	Clothianidin	Acetamiprid
11	Clothianidin	Nitenpyram
12	Dinotefuran	Thiamethoxam
13	Dinotefuran	Thiacloprid
14	Dinotefuran	Acetamiprid
15	Dinotefuran	Nitenpyram
16	Thiamethoxam	Thiacloprid
17	Thiamethoxam	Acetamiprid
18	Thiamethoxam	Nitenpyram
19	Thiacloprid	Acetamiprid
20	Thiacloprid	Nitenpyram
21	Acetamiprid	Ni <del>ten</del> pyram

- 4. Verwendung von Mitteln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.
- 5. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man eine synergistisch wirksame Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Substanzen vermischt.

5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interioral Application No PCT/EP2004/010912

M. CLASSIFICATION	OF SUBJECT MATTER	
IPC 7 A01	V51/00	

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7-A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

Category °	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NISHIMOTO, KOICHI ET AL NISHIMOTO, KOICHI ET AL: "Synthetic resin sheets with long-lasting synergistic antitermite activity and their manufacture Synthetic resin sheets with long-lasting synergistic antitermite activity and their manufacture" XP002314488 retrieved from STN Database accession no. 2003:166933 abstract & JP 2003 063911 A2 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD., JAPAN; FUKUBI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 5 March 2003 (2003-03-05)	1-5

	-/
Further documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents:      A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance      e earlier document but published on or after the international filling date      L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)      O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means      O document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but clied to understand the principle or theory underlying the invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search  21 January 2005	Date of mailing of the international search report  15/02/2005
Name and malling address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Fort, M



Internation No
PCT/EP2004/010912

	PCT/EP2004/010912					
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Category *   Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   Relevant to claim No.						
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages     Relevant to claim No.					
A	US 2002/193352 A1 (ERDELEN CHRISTOPH ET AL) 19 December 2002 (2002-12-19)					
!			·			

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nformation on patent family members

Interpenal Application No PCT/EP2004/010912

JP 2003063911 A2 05-03-2003 JP 2003063911 A 05-03-2003  US 2002193352 A1 19-12-2002 DE 19519007 A1 28-11-1996	Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2001025050 A1 27-09-2001 US 6218407 B1 17-04-2001 US 6060489 A 09-05-2000 AU 712006 B2 28-10-1999 AU 5818596 A 11-12-1996 BR 9609100 A 02-02-1999 CN 1307801 A 15-08-2001 CN 1190870 A B 19-08-1998 CZ 9703714 A3 13-05-1998 WO 9637105 A1 28-11-1996 EP 0828421 A1 18-03-1998 HU 9801060 A2 28-08-1998 JP 11505813 T 25-05-1999 NZ 308519 A 28-05-1999	JP 2003063911	A2	05-03-2003	JP	2003063911 A	05-03-2003
US 5994331 A 30-11-1999	US 2002193352	A1	19-12-2002	US US AU AU BR CN CZ WO EP HU JP NZ PL	2001025050 A1 6218407 B1 6060489 A 712006 B2 5818596 A 9609100 A 1307801 A 1190870 A ,B 9703714 A3 9637105 A1 0828421 A1 9801060 A2 11505813 T 308519 A 323491 A1	27-09-2001 17-04-2001 09-05-2000 28-10-1999 11-12-1996 02-02-1999 15-08-2001 19-08-1998 13-05-1998 28-11-1996 18-03-1998 28-08-1998 25-05-1999 28-05-1999 30-03-1998



Interconales Aktenzelchen
PCT/EP2004/010912

	•		PCT/EP2004	4/010912
A. KLASSI IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A01N51/00			
Nach der in	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	ssifikation und der IPK		
	RCHIERTE GEBIETE			
Pecherchier IPK 7	ter Mindestprütstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo A01N	ole )		
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	well diese unter die rec	herchierten Gebiete	fallen
i	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N ternal, CHEM ABS Data, WPI Data	ame der Datenbank un	nd evil. verwendete S	Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht komme	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Х	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUM OHIO, US; NISHIMOTO, KOICHI ET AL NISHIMOTO	•		1-5
	ET AL: "Synthetic resin sheets wi long-lasting synergistic antiterm activity and their manufacture Sy resin sheets with long-lasting sy	th oite onthetic	,	
	antitermite activity and their manufacture" XP002314488 gefunden im STN			
	Database accession no. 2003:16693 Zusammenfassung & JP 2003 063911 A2 (SEKISUI PLAS LTD., JAPAN; FUKUBI CHEMICAL INDU LTD.) 5. März 2003 (2003-03-05)	STICS CO.,		
		-/		
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Slehe Anhang	, Pałentfamilia	
"A" Veröffe aber n	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : Intlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definieri, Icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokumeni, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Idedatum veröffentlicht worden ist	oder dem Prioritäts Anmeldung nicht k Erfindung zugrund Theorie ängegebe	sdatum veröffentlicht collidiert, sondern nut letlegenden Prinzips n ist	Internationalen Anmeldedatum worden ist und mit der zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden stung, die beanspruchte Erfindung
"!" Veröffer schein ander soll od ausge	ntilichung, die geeignaf ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie nunn)	kann allein aufgrun erfinderischer Tälig "Y" Veröffentlichung vo kann nicht als auf e werden, wenn die '	nd dieser Veröffentlic gkeit beruhend betra in besonderer Bedeu erfinderischer Tätigk Veröffentlichung mit	chung nicht als neu oder auf Ichtet werden Hitung; die beanspruchte Erfindung Beit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen
P' Veröffe	antichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht mitlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach Beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	Veröffentlichungen diese Verbindung i *&*-Veröffentlichung, di	für einen Fachmann	
	Abschlusses der Internationalen Recherche		s internationalen Re	cherchenberichts
	1. Januar 2005 Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	15/02/2 Bevollmächtigter B		
	Europäisches Patentamt. P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31–70) 340–3016	Fort, M		
3	•	1		



Interconales Aktenzeichen
PCT/EP2004/010912

(ategorie°	ing) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in E	Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
-2rogone			
	US 2002/193352 A1 (ERDELEN CHRISTOPH AL) 19. Dezember 2002 (2002-12-19)	ET	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Interpopules Aktenzeichen
PCT/EP2004/010912

	echerchenberlcht rtes Patentdokumen	.	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP	2003063911	A2	05-03-2003	JP	2003063911 A	05-03-2003
US	2002193352	A1	19-12-2002	DE	19519007 A1	28-11-1996
				US	2001025050 A1	27-09-2001
				US	6218407 B1	17-04-2001
				US	6060489 A	09-05-2000
				ΑU	712006 B2	28-10-1999
				ΑU	5818596 A	11-12-1996
				BR	9609100 A	02-02-1999
				CN	1307801 A	15-08-2001
				CN	1190870 A ,B	19-08-1998
				CZ	9703714 A3´	13-05-1998
				WO	9637105 A1	28-11-1996
				ΕP	0828421 A1	18-03-1998
				HU	9801060 A2	28-08-1998
				JP	11505813 T	25-05-1999
				NZ	308519 A	28-05-1999
				PL	323491 A1	30-03-1998
				ÜS	5994331 A	30-11-1999